

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—5937

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)1月17日

C 09 J 3/00

6613—4 J

C 08 K 5/15

7016—4 J

5/29

7016—4 J

// C 08 G 18/40

7016—4 J

18/58

7016—4 J

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 接着剤組成物

⑮ 特 願 昭53—77876

⑯ 出 願 昭53(1978)6月27日

⑰ 発 明 者 宮崎泰顕

日野市日野7802—7

⑱ 発 明 者 桜田誠一

清水市緑ヶ丘町5—6

⑲ 発 明 者 田中東

武蔵野市中町2—27—13

⑳ 出 願 人 光洋産業株式会社

東京都千代田区鍛冶町2—5—5

明 細 書

1. 発明の名称 接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 水性エマルジョンおよび/または水溶性高分子水溶液を主体成分とする水溶液に、エポキシ基を有する化合物および少くともその分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物またはその重合物を配合してなることを特徴とする接着剤組成物。

(2) 水性エマルジョンおよび/または水溶性高分子水溶液において、その水性分散質・水溶性高分子の両方の分子中にそれぞれ一種以上または一方の分子中に二種以上の活性水素基を有し且つ少くともその一種がカルボキシル基である特許請求の範囲第1項に記載せる接着剤組成物。

(3) エポキシ基を有する化合物またはその重合物および少くともその分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物またはその重合物は、予めその二者を均一に混合して配合することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載せる

接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐水性が優れた、更に接着剤組成物の安定性の極めて良好な接着剤組成物に係るものである。

水性エマルジョンおよび/または水溶性高分子水溶液に、分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物またはその重合物（以下単に、イソシアネート系化合物という）を配合することにより耐水性の優れた接着剤を作ることができるが、この場合イソシアネート基と水の反応が急速に進行するため配合後長くとも3時間程度で耐水性が急激に低下し、併せて発泡や粘度の異常な上昇が起り接着剤がゲル化するなど大きな欠点があるためにこの接着剤は通常3時間以内に使いきる必要がある。

このように限られた短時間内に使いきるということは極めて不便でその用途も自から限られたものとなっている。

またエポキシ基と常温で反応する水性エマル

ジヨン、例へばカルボキシル化SBRとエポキシ基を有する化合物とよりなる接着剤は比較的良好な接着力を示すが、この接着剤中にエポキシ基を有する重合体と常温で反応し難いカルボキシル基以外の活性水素基を有する物質、例へばポリビニルアルコール、メチルセルロース、デンプン等が混入される場合は接着性特に耐水接着力が顯著に低下するので接着剤の配合の多様化が大きく制限されるので用途の適用範囲も狭いものとなる。

本発明はこれらの欠点を排除したもので、水性エマルジヨンおよび／または水溶性高分子水溶液にイソシアネート系化合物およびその分子中にエポキシ基を有する化合物またはその重合体（以下単に、エポキシ系化合物という）を配合してなる粘着安定性が極めて優れ且つ耐水性、耐久性が大なるとともに初期接着力も良好で公害のない接着剤組成物に係るものである。

本発明において、イソシアネート系化合物とエポキシ系化合物を水性エマルジヨンおよび／または水溶性高分子溶液に配合することにより作成さ

れた接着剤組成物は優れた耐水性が得られるとともに発泡量が少なく、粘度が安定でゲル化が起り難くなり、放置による耐水接着力の低下も少くその結果として接着剤組成物の可使用時間を大きく延長することができる。

イソシアネート系化合物およびエポキシ系化合物を配合することにより特に粘着安定性や耐水接着力が大きく向上する原因は、エポキシ基と水性エマルジヨンや水溶性高分子に有するカルボキシル基との反応生成物が、水性エマルジヨンや水溶性高分子に有する活性水素基とイソシアネート基の反応および水とイソシアネート基の反応を抑制していることおよびイソシアネート化合物とエポキシ系化合物が互に被覆しあつて急激な反応を抑制しているものと考えられる。

また本発明は常態において、エポキシ基とカルボキシル基の反応によりおよびエポキシ基と反応し、あすからないその他の活性水素基とイソシアネート基の反応によりポリマーの耐水性基が封鎖されるときともに、イソシアネート系化合物と水、充

てん剤、増量剤、分散剤、増粘剤、被覆膜体等との複合的な反応により、高度な耐水接着力を発現するものであつて、エポキシ系化合物またはイソシアネート系化合物をそれぞれ単独に使用した場合には到底得ることのできない耐水接着力を得るとともに、イソシアネート系化合物またはイソシアネート系化合物とイソシアネート系化合物の溶剤との混合液を配合した場合よりも格段に接着剤組成物の可使用時間の延長が達成されるものである。本発明において水の存在は重用であり、水以外の溶剤を使用しても本発明の目的とする接着剤組成物は得ることができない。

本発明における水性エマルジヨンとは、一般に知られている重合体の水性分散体（液）を指し、これらをそれぞれ単独または二種以上の混用または水溶性高分子溶液との任意の割合による混用が可能である。

これらの水性エマルジヨンとして具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ブタジエン、アクリロニトリル、クロロブレン、アクリル酸エステル、

メタアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、イソブテンなどから選ばれた一種または共重合可能な二種以上の不飽和モノマーよりなる重合体または共重合体の水性分散液および上記モノマーと次に示す水酸基をもつ不飽和モノマーもしくはカルボキシル基をもつ不飽和モノマー、あるいはアミノ基、アミド基、エポキシ基をもつ不飽和モノマー例へばジメチルアミノメタアクリレート、アクリルアミド、グリシジルアクリレートなどの一種以上共重合した共重合体の水性分散液がこれに含まれる。

また水酸基をもつモノマーとは、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメタアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、多価アルコールのモノアリルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタアクリルアミドなどであり、カルボキシル基をもつモノマーとはアクリル酸、メタク

リル酸、クロトン酸、マレイン酸、マレイン酸半エステル、フマル酸、フマル酸半エステル、イタコン酸、イタコン酸半エステル、などの不飽和の重合性有機酸をさす。

本発明に使用する水性エマルジョンの中で好ましいものは、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルとエチレンの共重合体、酢酸ビニルとアクリル酸エステルの共重合体、酢酸ビニルとイソブテン共重合体、酢酸ビニルとエチレン・塩化ビニル共重合体、アクリル酸エステルとメタアクリル酸メチルの共重合体、塩化ビニル重合体等の水性エマルジョン、更にスチレンとブタジエンの共重合体(SBR)、スチレンとブタジエン・ビニルピリジン共重合体(VP)、アクリロニトリルとブタジエン共重合体(NBR)、メチルメタアクリレートとブタジエン共重合体(MBR)、スチレンとイソブレン共重合体(SIR)、ポリブタジエン(BR)、やこれらのカルボキシル酸性(C-と記す)物、具体的にはC-SBR、C-NBR、C-MBR、自己架橋型NBR等一般にラテックスと総称さ

れてい ものも包含され。

またこれら水性エマルジョンは所望により二種あるいはそれ以上の併用も適宜でない。

また本発明に使用する水溶性高分子とは、水に溶解し且つ常温でイソシアネート基またはエポキシ基と反応するための活性水素基(-H、-SH、-OH、-(OH)₂、-NH₂、-SO₂NH₂、-CONH₂、-COOH、NH₂、NH(C₂H₅)₂、等)をその分子中に有するものであれば何れでも使用し得るが例へば、カルボキシルメチルセルローズ(CMC)、ヒドロキシエチルセルローズ(HEC)、メチルセルローズ(MC)、ポリビニルアルコールおよびその誘導体またはその変性物(以上併せて「PVA」と称す)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレンオキサ이드(PEO)、リグニンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩等があるが、それらの中でも初期接着力、耐水接着力、耐水性、接着層の適度な弾性などに優れる「PVA」が特に好ましいものである。

またこれら水溶性高分子は二種以上の組合せ併

用も可能である。

ここで水溶性高分子の存在は水性エマルジョンのコロイダル性を向上させるとともに保水性をも増大し、ポリマーの展着力を大にして接着力の増強に寄与しおよび接着剤組成物の均一分散化やロール適性などの粘性や作膜性の向上に有効なものである。またこれら水溶性高分子がイソシアネート系化合物やエポキシ系化合物と反応して耐水接着力や耐水性を増大せしめるとともに、イソシアネート系化合物が前記の水性エマルジョンやその増量剤、充てん剤、ほかの添加物などと特異な反応をして優れた相乗効果発現に際して一層その効用を助長せしめるものである。

本発明において使用する「PVA」は、ケン化度70~100モル%でその重合度は300~3000の範囲のものが一般に好ましい。また「PVA」を造る過程即ち重合工程で、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸エステル、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、各種マレイン酸エステル、エチレン、ケイ

皮酸など酢酸ビニルと共重合可能なモノマーとの共重合物を造りこれをケン化したものや、製品PVAに、硫酸、リン酸、過ヨウ素酸、アルデヒド類、尿素、マレイン酸、ケイ皮酸、ホウ酸などを「PVA」の水溶性を損なわない範囲に部分的に付加したPVAの変性物を使用してもよい。

「PVA」を使用する場合の水溶液中の「PVA」固形分は、特に限定するものではないが一般に5~30% (重量%、以下特に断わらない限り%表示はすべて重量%)が適当である。

また前記の水性エマルジョンと水溶性高分子の配合割合は任意であるが、好ましくは水溶性高分子の固形分は水性エマルジョンの固形分の2~200%である。

更に本発明の接着剤組成物は、蛋白質、アルギン酸塩、アラビアゴム、デンプン、アクリル酸塩、PVA、CMC、MC、HECなど増粘効果の大きい物質を使用して所望の粘度に調整して使用に供することができる。

次に本発明において、イソシアネート系化合物

とは、その分子中にイソシアネート基(-NCO)を2個以上含む化合物または重合体であり、例へばトリレンジイソシアネート(TDI)、水素化TDI、トリメチロールプロパン(TMP)とTDIのアダクト、トリフェニールメタントリイソシアネート、メチレンビスフェニールジイソシアネート(MDI)、クルードMDI(MDIの1~5量体およびその異性体を含む液状MDI)、水添加ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、TMP-HMDIのアダクト、キシレンジイソシアネート(XDI)、水素化XDI、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、その他イソシアネートプレポリマー等であつて、特にMDI系イソシアネート化合物またはその重合物が毒性も小さくて使い易いので好適である、またこれらイソシアネート系化合物は二種以上の混用も適宜でない。

イソシアネート系化合物の、接着剤組成物に対する配合割合は特に限定しないが、水性エマルジョンおよび/または水溶性高分子水溶液中の固形

分に対して2~200%が好ましい。

更に本発明において、エポキシ系化合物は水溶性または非水溶性の何れのものでも使用可能で、イソシアネート系化合物と任意の割合に混合して使用される。これらイソシアネート系化合物とエポキシ系化合物をそれぞれ別々に添加できない場合でもその場合は耐水接着力、配合接着剤組成物の経時硬化(粘度および耐水接着力)が改善されないで増強できない。

本発明に使用するエポキシ系化合物として例へば、エピクロロヒドリン、フェノール系グリシジルエーテルであるフェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールA形エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂など、アルコール系グリシジルエーテルであるブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、など、またカ

ルボン酸のグリシジルエステルとしてメタアクリル酸エステルグリシジル、ダイマ-酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジメチルグリシジルエステル、ヘキサフタル酸ヒドロジメチルグリシジルエステル、ヘキサフタル酸ヒドロジグリシジルエステルなど、および脂環式エポキシ樹脂やポリブタジエン型エポキシ樹脂等が代表的なものとしてあげられる。

これらエポキシ系化合物は通常低分子量の液状のものが好ましく、この場合にはイソシアネート化合物液体にそのまま所要量を添加混合すればよいが、固体である場合は下記の「溶剤」に溶解して使用するのが好ましい。これらエポキシ系化合物の配合割合は任意であるが、一般にイソシアネート系化合物に対して5~500%が好適である。

本発明において、エポキシ系化合物およびイソシアネート系化合物はそのまま任意の割合に混合したものを用いてもよいが、これら両者がそれぞれ固体の場合または一方が固体の場合、更に両者がそれぞれ液状の場合であつても「溶剤」を共用

すれば、エポキシ系化合物とイソシアネート系化合物がより均一に混合できると共に、この混合物を水性エマルジョンおよび/または水溶性高分子溶液中に配合する時、均一分散することが容易になることおよび「溶剤」がイソシアネート化合物と水との接触を乳化作用により抑制して-NCOの不用な消費を防止する効果を得る。

これら「溶剤」としては芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ケトン類、エーテル類、各種エステル類等が良好でその具体例としてはトルエン、キシレン、ペンゼン、ガンリン、テレピン油、塩素化パラフィン、塩化メチル、クロロベンゼン、トリクロロベンゼン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルエーテル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、クエン酸ジブチル、クエン酸ジオクチルなどがあり、これらはそれぞれ単独か二種以上の混合系で使用される。

「溶剤」の使用量は、イソシアネート系化合物およびエポキシ系化合物に対して5~100%程度

が適当である。またこれらの「溶剤」はそれぞれ特定の沸点と水への溶解度および水の「溶剤」への溶解度を有するが、本接着剤組成物の用途や被接着体、接着条件などに合せて適切な「溶剤」およびその組合せ等を選ぶことが必要である。

本発明の接着剤組成物には更に界面活性剤を配合することができる。界面活性剤を添加することにより、水性エマルジョンおよび／または水溶性高分子分散液の、イソシアネート化合物およびエポキシ系化合物更に「溶剤」、その他添加剤の分散・乳化がスムーズに達成されて安定で接着力の大きな接着剤を得ることができる。

これらの界面活性剤としては、アニオン系が好ましくアニオン系のものでは何れでも効果が認められるが、脂肪酸石ケン、高級アルコールの硫酸エステル塩、同スルホン酸塩、同リン酸エステル塩等があげられる。

これらの界面活性剤の添加量は、本発明の接着剤組成物に対して0、1～2％程度で充分効果が期待できる。

結果が得られる。

更に必要に応じて、分散剤、防曇剤、防カビ剤、可塑剤、老化防止剤、消泡剤、PH調整剤、反応促進剤、反応遅延剤、着色剤等を添加することができる。

またユリア系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン樹脂など、熱硬化性樹脂の水溶性初期縮合物を配合すれば、木質材料などを接着する場合その木破率の向上に効果がある。

これら充てん剤や原料、増量剤やその他添加剤がそれぞれ持つ特性を果すことばかりでなく、これらに、反応性の極めて大きいイソシアネート系化合物およびエポキシ系化合物が反応または隣接して耐水接着力の増大や耐候性の改善等に相乗的に作用して効果を奏しているものと考えられる。

以上のようにして得られた本発明の接着剤組成物の固形分は10～80％である。

本発明の接着剤組成物は冷圧縮方式（常温圧縮方式）のみで充分その目的を達成するが、冷圧縮の後60℃～120℃で熱圧縮してもよい、熱圧

縮による接着剤組成物には、充てん剤や原料を配合することができる。これら充てん剤や原料には一般に接着剤に配合することにより、接着剤の安定性、流動性、作業性、樹脂の平滑性、ならびに増量効果など発現するもの、例へば硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、クレー、カオリン、タルク、ペントナイト、珪ソウ土、酸化チタン、サチンホワイト、酸化亜鉛、カーボンブラックなど公知のものがそれぞれ単独または二種以上の混用により使用される。

これら充てん剤や原料の配合割合は、接着剤組成物の使用目的によつても異なるが、水性エマルジョンおよび／または水溶性高分子固形分に対して10～300％が適切である。

また所望により増量剤として、カゼイン、血粉、大豆蛋白質、小豆粉、デンプン、酸化デンプンなどが使用できる。これらのうち小麦粉、デンプン類は常温においてはのり化せず加熱により粘性が増大するので接着時熱圧縮方式を採用の場合は好

ましいことにより、冷圧縮方式の場合に必要な、養生時間（常温放置熟成時間）を短縮できることおよび接着体の水分除去に効果がある。

本発明の接着剤組成物は耐水接着力、耐候性、耐久性、接着剤液の放置による耐水接着力の低下抵抗性の大きいものであり、その用途として合板用、木工用、合板の二次加工用、パーケット用、プラスチックと木材の複合材（FPC）用、パーティクルボード用として好適なものであるが、更に耐水段ボール用、金属ハクと木質・紙・その他多孔質物用、ハードボード・ロックウール・ガラスウール・断熱板・石棉セメント板・硫酸カルシウム板・石膏ボード・木毛セメント板・アスベスト板あるいはこれらに類似の物体のバインダーおよびこれらに他の材料を接着する場合の二次加工用としても有用なものである。

またカーベットのバックング、タイキコード処理用、不織布バインダー、フロック加工用、なつ染用、紙質増強剤、紙用クレイバインダー、紙用耐水塗工剤、ラミネート用下地塗工剤、鈹物砂用

バインダー、磁気記録体用酸化鉄バインダー、融着剤、接着剤、金属用塗料、木質用塗料さらにシリリング剤・パテなどの養生剤など極めて広範囲の用途に適用するものである。

このように被接着体や対象物が著しく低化し、加えて接着条件、処理条件、組成物の使用方法などが異なり更に、完成物の使用条件、使用方法、使用目的、使用期間等が大はばに相違するにもかかわらずそれぞれの目的を達成する原因として、本接着剤組成物において、(1)組成物中の安定性が良好である(2)親水性物・疎水性物を問わず接着性がよい(3)常温において架橋・硬化が可能である(4)硬化皮膜は親水性が大きく充分煮沸乾燥にも耐解しない(5)硬化皮膜の柔軟性を広範囲に調整することが出来る(6)組成物は流動性が良好(7)架橋反応物は耐熱性・耐久性が大(8)耐熱性・耐寒性が良好、等であると思考される。

本接着剤組成物の構成は(A)、水性エマルジョンおよび/または水溶性高分子溶液からなる主体

成分。(B)、エポキシ系化合物およびイソシアネート系化合物を主体とする架橋剤成分。(C)、前記主体成分(A)に配合する充てん剤・増量剤・顔料・界面活性剤その他添加物等よりなるが、主体成分(A)、架橋剤成分(B)、その他の配合成分(C)を目的とする用途や性能要求により各種配合・添加物等の組合せや配合割合を適切に選定することにより、広範囲の要求を達成するものである。

次に本発明を実施例により更に詳しく説明するが、これら実施例により本発明の技術範囲が何ら制限されるものではない。

実施例 /

市販のポリ酢酸ビニルエマルジョン(固形分40%、PVA含有量7%)100部(部、表示はすべて重量部で表す。以下同じ)に炭酸カルシウムを30部加えよく攪拌した。更にこの混合物100部に対して、予め用意した、イソシアネート系化合物(日本ポリウレタン社製MDI・MR-300の70%フタル酸ジブチル誘導体)12部と

エポキシ系化合物(アサヒチバ社製ビスフェノールA型・AER-300)3部を均一に混合したもの添加して攪拌均一に分散した。

このようにして得た本実施例の接着剤組成物を用いて、単板構成が1.5+1.5+1.5%のラワン合板を次の条件により冷圧縮方式により作成した。

JAS法による接着力は第1表の通りであつた。

接着剤塗布量: 35g/30×30cm、たい
座時間5分、冷圧縮: 10Kg/cm²/240分
養生時間: 常温3日間。

第1表 単位: Kg/cm², N=5

区 分	常態接着力	煮沸縮返し接着力
配合直後の接着剤	23.4 (100)	16.9 (87)
配合後5時間放置の接着剤	23.0 (98)	16.4 (85)
配合後24時間放置の接着剤	23.3 (100)	15.2 (76)

注: () 内の数値は本発明率を表す。

本実施例の混合物に本実施例のイソシアネート系化合物のみ15部添加した場合は、配合後5時

間放置の接着剤を使用した場合の、煮沸縮返し接着力は配合直後の接着剤を用いた場合の2分の1に、配合後24時間放置後の煮沸縮返し接着力は最初の5分の1に低下した。また本実施例のエポキシ系化合物(AER-300)のみ15部添加した場合は、試験片を煮沸処理中に全数割断した。

なお、本実施例に使用した酢酸ビニルに含有する「PVA」は酢酸ビニルとアクリルアミドの共重合物の部分ケン化物であり、その分子中に5モル%のカルボキシル基を有する。

次に本実施例の接着剤を用いて、石綿スレート板(3%厚)とラワンひき材(5%厚)を前記したと同じ条件で冷圧縮方式により接着した。

接着力の測定結果は第2表の通りであつた。

第2表 単位: Kg/cm², N=5

区 分	常態接着力	煮沸縮返し接着力
配合直後の接着剤	34.7 (100)	27.2 (89)
配合後24時間放置の接着剤	31.8 (100)	25.1 (82)

注：() 内の数値は木破率%を表す。

本試験においても、本実施例の混合物にイソシアネート系化合物のみ15部添加した場合には、配合後24時間放置の接着剤使用の接着力は、煮沸繰返し接着力で、配合直後の接着剤使用の場合の7分の1に低下した。

またエポキシ系化合物を15部のみ添加した場合には、各試験片共煮沸処理中に割断した。

以上の結果から、イソシアネート系化合物とエポキシ系化合物を併せ用いた場合の相乗効果は明らかである。

実施例 2.

実施例1.のポリ酢酸ビニルエマルジョンの代りに、エチレンと酢酸ビニルの共重合体エマルジョン（エチレンの共重合率：18%、固形分55%）80部にカルボキシル活性PVA（クラレ社製・KLE-505）の30%水溶液20部を加えて均一に混合したものを用いたほかは、実施例1.と同じ条件で、ラワン合板、石膏スレートとラワンひき材を冷圧鋸方式により作成した。

(3) エチレンと酢酸ビニル更に2-エチルヘキシルアクリレートとの共重合比がそれぞれ10:87:3。

(4) エチレンと酢酸ビニル更にアクリル酸の共重合比がそれぞれ10:85:5。

(5) エチレンと酢酸ビニル更に塩化ビニルの共重合比がそれぞれ10:83:7。

(6) エチレンと酢酸ビニル更に塩化ビニル・アクリル酸の共重合比がそれぞれ10:85:3:2。

実施例 3.

市販のC-SBR（旭ダウ社製・L-1408、固形分48%）100部に消泡剤TBPを微量、中粘度CMCを0.3部、更に水酸化アルミニウム40部を加えてよく攪拌して均一な混合物を得た。この混合物100部に、予めイソシアネート系化合物（MDI系、デスモデュール44の70%トルエン溶液）とエポキシ系化合物（シエル石油化学社製グリセリングリシジルエーテル・エピコート812）を第4表の割合によく混合したもの

接着力の測定結果は次の通りであつた。

第3表 単位：Kg/cm²、N=15

区 分	常態接着力	煮沸繰返し接着力
ラワン	配合直後の接着剤 22.1 (100)	15.9 (93)
	配合後24時間放置の接着剤 21.8 (96)	13.9 (85)
石膏スレート	配合直後の接着剤 33.2 (100)	27.2 (93)
	配合後24時間放置の接着剤 31.8 (100)	24.6 (82)

注：() 内の数値は木破率%を表す。

また実施例1.と同様に、イソシアネート系化合物のみ添加、および、エポキシ系化合物のみ添加したものはそれぞれ放置24時間後の煮沸繰返し接着力が大はばに低下するか、煮沸処理中に割断した。

なお、水性エマルジョンとして次のものを使用したところ何れも良好であつた。

(1) エチレンと酢酸ビニルの共重合比が

11:89（重量比、以下同じ）。

(2) エチレンと酢酸ビニルの共重合比が

40:60。

をそれぞれ5部加えて更によく混合した。

第4表 単位：部

No	イソシアネート系化合物	エポキシ系化合物	計
1	5.0	0	5.0
2	3.5	1.5	5.0
3	2.5	2.5	5.0
4	1.5	3.5	5.0
5	0	5.0	5.0

注：No.1およびNo.5は比較のため採用した。

このようにして得た本実施例の接着剤組成物を用いて、単板構成が3.0+3.0+3.0%のラワン平行合板を冷圧鋸方式により作成した。

JAS法による接着力の測定結果は第5表の通りであつた。なお本実施例の接着剤組成物は、放置中の粘度変化はほとんど認められなかつた。

接着条件

単板水分：11%、接着剤塗布量：20g/30×30cm、たい積時間：5分、冷圧鋸条件：10kg/cm²常圧45分、養生期間：5日間。

第5表 単位: Kg/cm², N = 5

区 分	No.	常 態 接 着 力	煮沸繰返し接着力
配合直後の 接着剤	1	37.1 (100)	26.8 (93)
	2	36.8 (100)	25.7 (89)
	3	36.5 (95)	26.0 (84)
	4	35.2 (75)	24.3 (60)
	5	28.2 (64)	14.2 (28)
配合後3日 開放置の接 着剤	1	34.3 (93)	20.8 (65)
	2	37.2 (100)	26.2 (100)
	3	36.9 (100)	26.1 (85)
	4	36.2 (91)	24.0 (65)
	5	29.2 (86)	18.3 (21)
配合後10 日間放置の 接着剤	1	27.4 (75)	11.6 (25)
	2	37.8 (100)	26.6 (98)
	3	35.2 (100)	26.5 (79)
	4	30.2 (90)	23.0 (60)
	5	26.9 (75)	17.5 (22)

注: () 内の数値は木破率を表す。

本実施例により、イソシアネート系化合物とエポキシ系化合物の併用による相乗効果は明白である。

80 (日本油脂社製アニオン系界面活性剤) 0.2部、ヘキサメタリン酸ソーダ 0.3部、クレ-50部を加えて攪拌しよく混合した。

更にこの混合物100部に対して、予め用意した、イソシアネ-系化合物 (化成アブジョン社製クル-ドMD)、PAPI-901) 3.5部とエポキシ系化合物 (長瀬産業社製グリセリンジグリシジルエ-テル、NER-010) 6.5部を混合したものを加えて更に攪拌、均一に分散した。このようにして得た本実施例の接着剤を用いて、基板構成が1.8+1.8+1.8のラワン合板を冷圧締の後更に熱圧締して作成した。JAS法による接着力の測定結果は第6表の通りであった。

接着剤の放置中の粘度変化はほとんど認められなかった。

接着条件

基板水分: 16%、接着剤塗布量: 32g/30×30cm、たい積時間: 8分、冷圧締: 10Kg/cm²/30分、熱圧締: 110℃/10Kg/cm²/130秒、養生なし。

特開明55-5937(8)

また水性エマルジョンとして、次のものを使用した。が、何れも良好な結果を示した。

(1) クロスレンNA-10 (武田薬品工業社製C-NBR)。

(2) クロスレン2M-30 (同上社製C-NBR)。

なお、本実施例に使用したCMCの代りに、同量の低粘度MC (信越化学社製メトロ-ズ)、中粘度HEC (第一工業製薬社製)、部分ケン化物PVA (クラレ社製PVA-220E) 等を使用した結果は、傾向的にCMCに近い値を示し充分使用し得ることを示した。

ちなみに、これら水性高分子物を使用しない場合は、接着剤液のグル-状態 (流動性、その他) や安定性、施工性、分散状態等が不良であった。

実施例 4.

市販のC-SBR (住友ノ-オタック社製SN304、固形分48%) 80部に、酸化チン粉 (日食化工社製MS-3800) の20%のり化溶液20部、潤滑剤TBP微量、ラビゾールB-

第6表 単位: Kg/cm², N = 5

区 分	常 態 接 着 力	煮沸繰返し接着力
配合直後の 接着剤	17.8 (100)	14.7 (83)
配合後10日 放置の接着剤	18.1 (100)	15.0 (87)

注: () 内の数値は木破率を表す。

またエポキシ系化合物として、上記に換えて下記のものを使用した。が何れも良好であった。

(1) ニッサンエビオ-ルB (日本油脂社製、ブチルグリシジルエ-テル)。

(2) 同 上P (同 上、フェニルグリシジルエ-テル)。

(3) 同 上ブレンマ-C (同 上、メタアクリル酸グリシジルエ-テル)。

(4) エポニツク098 (三井石油エポキシ社製、多官能グリシジルエ-テル)。

(5) エピクロン705 (大日本インキ化学社製、ジプロピレングリコ-ルグリシジルエ-テル)。

(6) エピコート871 (シエル石油社、ダイ

マ-酸グリシジルエステル)。

更に本実施例において、それぞれ使用したエポキシ系化合物またはイソシアネート系化合物を別々に混合物に添加したが、第6表のような効果は認められなかった。

実施例 5。

カルボキシ化PVA (クラレ社製、KL-318) の12%水溶液70部、SBR (旭ダウ社製、DL-612、固形分48%) 30部、清はう剤TBP微量、ラビソールB-80を0.2部、ヘキサメタリン酸ソーダ0.3部、炭酸カルシウム30部を互に混合攪拌してこれらの混合物を得た。

次いでこの混合物100部に対して、予め用意した、イソシアネート系化合物 (化成アップジョン社製、MDI-PAP1-143L) 7.5部とエポキシ系化合物 (シエル石油社製、フェノールノボラック型エポコート152) 7.5部を混合したものを加えて均一に攪拌分散して本実施例の接着剤を得た。

この接着剤を用いて、単板構成が1.8+1.8+

えて下記のものを使用した結果、何れも充分使用し得るものであった。

- (1) ニポール1551 (日本ゼオン社製NBR)。
- (2) クロスレン2H-36 (武田薬品工業社製NBR)。
- (3) ネオプレンラテックス571 (昭和ネオプレン社製)。
- (4) ポリブタジエンラテックス (固形分50%)。

実施例 6。

市販のC-SBR (日本ゼオン社製、固形分49%) 60部、PVA-205 (クラレ社製部分ケン化物) の15%水溶液40部、清はう剤TBP微量、ヘキサメタリン酸ソーダ0.3部、炭酸カルシウム60部を混合攪拌して均一に分散し、本実施例の混合物を得た。

この混合物100部に対して、予め用意した、イソシアネート系化合物 (BMDI系、デスモデュルN) の70%トルエン溶液10部とエポキシ

昭55-5937(9)

1.8%のラワン合板を冷圧後熱圧併用も加えて作成した。JAS法による接着力の測定結果は第7表の通りであった。

接着条件

単板水分：14%、接着剤塗布量：32g / 30×30cm、たい積時間：10分、冷圧時：10kg / 30分、養生時間：0、熱圧時110℃ / 10kg / cm / 130秒。

第7表 単位：kg / cm、N = 5

区 分	常態接着力	煮沸戻し接着力
配合直後の接着剤	22.3 (100)	17.4 (86)
配合後24時間放置の接着剤	21.8 (100)	15.7 (75)

注：() 内の数値は本破断率を表す。

本実施例の混合物に、イソシアネート系化合物またはエポキシ系化合物のみ、それぞれ15部を添加した場合には、煮沸戻し接着力、特に配合後24時間放置の接着剤を使用した場合の強度が大はばに低下した。

また水性エマルジョンとして、上記のものに換

系化合物 (シエル石油化学社製、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、エポコート190) 5部を混合したものを添加してよく混和した本実施例の接着剤を得た。

この接着剤を用いて、単板構成が3.0+3.0%の平行合板を冷圧併用方式により作成した。

JAS法による接着力の測定結果は第8表の通りであった。

接着条件

単板水分：10%、接着剤塗布量：20g / 30×30cm、たい積時間：5分、冷圧時時間：10kg / cm / 240分、養生期間：5日間。

第8表 単位：kg / cm、N = 5

区 分	常態接着力	煮沸戻し接着力
配合直後の接着剤	36.4 (100)	25.3 (71)
配合後24時間放置の接着剤	35.1 (100)	24.0 (65)

注：() 内の数値は本破断率を表す。

またイソシアネート系化合物として、上記に換へて下記のものを使用したが無れも結果は良好であつた。

- (1) タケネート500 (武田薬品工業社製 XDI) の塩素化パラフィンとの7:3混合液。
- (2) コロネートL (日本ポリウレタン社製、TDI-TMPアダクト)
- (3) ポリエステル系ポリオールにTMP-TDIアダクトを過剰に付加したプレポリマーの70%トルエン溶液。
- (4) ポリオキシプロピレングリコール・エチレングリコール・TDIを反応したプレポリマーの75%キシレン溶液。
- (5) タケネートD-600 (武田薬品工業社製、水素化XDI) とDOPの7:3混合液。

実施例 7。

PVA-KL318 (クラレ社製、カルボキシ化PVA、重合度1800、ケン化度88モル

%) の12%水溶液100部に対して、ラビソールB-80を0.2部、ヘキサメタリン酸ソーダ0.3部、クレ-15部を加えてよく混合した混合物に、予め用意した、イソシアネート系化合物 (武田薬品工業社製、水素化XDI タケネート600) 8部とエポキシ系化合物 (シエル石油化学社製、脂環式エポキシD-200) 5部の混合液を加えて攪拌、均一に分散した本実施例の接着剤を得た。この接着剤を用いて、4.5%厚のミツガと5%厚のラワン材を冷圧時の後熱圧縮して試験片を作成した。

JAS法による接着力の測定結果は第9表の通りであつた。

接着条件

基板水分: 16%、接着剤塗布量: 18g / 30×30cm、たい膜時間: 5分、冷圧条件: 10kg/cm² / 30分、熱圧縮条件: 10kg/cm² / 105℃ / 5分、養生時間: 0。

第9表 単位: kg/cm²、N=5

区 分	常態接着力	熱処理後接着力
配合直後の接着剤	42.1 (100)	28.4 (27)
配合後24時間放置の接着剤	41.7 (100)	27.3 (25)

注: () 内の数値は不破壊率を表す。

本実施例の結果からも、イソシアネート系化合物とエポキシ系化合物の相乗効果が認められた。

実施例 8。

次のような配合により本実施例の接着剤組成物を調製した。

PVA-KL318の10%水溶液85部、NBR (三井炭産社製、ポリラック-A L 2、固形分40%)、15部、コンスターチ6部、ベントナイト20部を混合、攪拌して本実施例の混合物を得た。これに、実施例7.において用いた、イソシアネート系化合物とエポキシ系化合物の混合物を13部添加して均一に分散し、本実施例の段ボール用接着剤を得た。

この接着剤と、公知のスタインホル社処方によるダンブロン系接着剤とを使用して段ボールを作成

した。常法によりその接着力を測定した結果は第10表の通りである。

本実施例の接着剤は耐水性が優れていることを表わしている。

第10表

区 分	常態接着力 (kg/cm ²)	常温水浸せきの耐水性 (30℃)
本実施例配合直後の接着剤	8.21	30日間で耐性は認められない
本実施例配合後放置24時間の接着剤	7.96	上に同じ
スタインホル社処方の接着剤	6.43	22分間で完全に耐性した

注: (1) ライナーはKライナー (本州製紙社製、260g/平方米)。

(2) 中しんは同上社製、セミケミカル中しんを使用した。

特許出願人

光 輝 産 業 株 式 会 社
代 表 者 田 中 東